

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

S1 1 PN=JP 08187475  
7t sl/5/1

1/5/1  
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010601944 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-098897/199611  
XRAM Acc No: C96-032045  
XRPX Acc No: N96-082537

Metal contaminant removal during substrate cleaning - by citric acid  
addn. esp. during semiconductor wafer cleaning  
Patent Assignee: ONTRAK SYSTEMS INC (ONTR-N); LAM RES CORP (LAMR-N)  
Inventor: KRUSELL W C; MALIK I J  
Number of Countries: 004 Number of Patents: 004  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2722511	A1	19960119	FR 958510	A	19950713	199611 B
DE 19525521	A1	19960321	DE 1025521	A	19950713	199617
JP 8187475	A	19960723	JP 95201891	A	19950717	199639
US 6274059	B1	20010814	US 94275632	A	19940715	200148
			US 96615520	A	19960311	

Priority Applications (No Type Date): US 94275632 A 19940715; US 96615520 A  
19960311

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2722511	A1	33		C23G-001/14	
DE 19525521	A1	12		H01L-021/306	
JP 8187475	A	12		B08B-003/08	
US 6274059	B1			B44C-001/22	Cont of application US 94275632

Abstract (Basic): FR 2722511 A

A substrate treatment process involves (a) immersing the substrate in a soln. contg. an acid (citric acid or ammonium citrate) and hydrogen peroxide and adjusting the soln. to pH 6.5-14; or (b) treating (cleaning) the substrate, keeping the substrate in a soln. contg. an acid (citric acid, ammonium citrate or oxalic acid) and subjecting the substrate to a second treatment.

Also claimed are processes for (i) reducing surface metals and general particles in a substrate cleaning appts.; (ii) removing surface metal contaminants from a substrate after polishing, following epitaxial silicon deposition; (iii) removing surface organic films, metals and particles from a substrate after mechanical polishing with a chemical product; and (iv) reducing deposition and re-deposition of metal-contg. particles in a wafer cleaning process.

USE - Esp. for removing metallic contaminants during cleaning, e.g. of semiconductor wafers.

ADVANTAGE - The processes remove metals from substrate surfaces and can be used instead of or in association with other cleaning processes such as RCA, ultrasonic, megasonic and brush cleaning.

Dwg. 1a/2

Title Terms: METAL; CONTAMINATE; REMOVE; SUBSTRATE; CLEAN; CITRIC; ACID; ADD; SEMICONDUCTOR; WAFER; CLEAN

Derwent Class: L03; P43; P78; U11

International Patent Class (Main): B08B-003/08; B44C-001/22; C23G-001/14; H01L-021/306

International Patent Class (Additional): B08B-007/04; C23G-001/02; H01L-021/02; H01L-021/304; H01L-021/308

File Segment: CPI; EPI; EngPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-187475

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 8 B 3/08		A 2119-3B		
H 0 1 L 21/304	3 4 1	L		
		M		
21/308		G		

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平7-201891	(71) 出願人	585108783 オントラック・システムズ・インコーポレ ーテッド アメリカ合衆国 95085 カリフォルニア 州・ミルピタス・サウス メイン ストリ ート-1753
(22) 出願日	平成7年(1995)7月17日	(72) 発明者	ウィルバー・シイ・クラセル アメリカ合衆国 95125 カリフォルニア 州・サン ホゼ・キースリング アヴェニ ュ・1542
(31) 優先権主張番号	0 8 / 2 7 5 6 3 2	(74) 代理人	弁護士 山川 政樹
(32) 優先日	1994年7月15日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

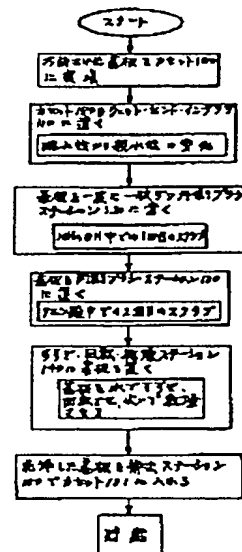
(54) 【発明の名称】 スクラバ中の金属を除去する方法

(57) 【要約】

【課題】 基板洗浄プロセスにおける金属汚染物質を除去する方法を得る。

【解決手段】 本発明の方法は、半導体基板洗浄システムの液体媒質にクエン酸溶液を添加することを含む。液体媒質のPHをほぼ6.5〜14の範囲に調節する。両面スクラバに関して説明される。

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を処理する方法において、

基板を準備し、

前記基板を酸・過酸化水素混合物を含む溶液に浸漬させ、

前記溶液のpHレベルを約6.5ないし14に調整することを特徴とする、基板を処理する方法。

【請求項2】 基板を処理する方法において、

基板を準備し、

前記基板を、クエン酸およびクエン酸ジアンモニウムから成る群から選択された酸と過酸化水素溶液とを含む溶液に浸漬させ、

前記溶液のpHレベルを、水酸化アンモニウムとコリンおよびテトラメチル水酸化アンモニウムから選択された塩基混合物の添加により約6.5ないし14に調整することを特徴とする、基板を処理する方法。

【請求項3】 スクラバ中の表面金属と一般的な微粒子を同時に減少させる方法において、

基板を準備し、

前記基板をスクラバ中に置き、

前記基板をスクラブ操作を施し、

前記基板のスクラブ操作中に前記スクラバに酸性溶液を添加することを含む、スクラバ中の表面金属と一般的な微粒子を同時に減少させる方法。

【請求項4】 ウェハ・スクラバ中の表面金属と一般的な微粒子を同時に減少させる方法において、

基板を準備し、

前記基板をスクラバ中に置き、

前記基板をスクラブ操作を施し、

前記基板のスクラブ操作中に前記スクラバに、クエン酸アンモニウムを含む酸性溶液を添加することを含む、ウェハ・スクラバ中の表面金属と一般的な微粒子を同時に減少させる方法。

【請求項5】 スクラバ中の基板表面から表面金属汚染物質を除去する方法において、

基板を準備し、

研磨後の、エピタキシャル・シリコンの堆積後であって、スクラブ操作前に、前記基板を湿润状態に維持し、

前記基板をスクラバ中に置き、

スクラバ溶液で前記基板をスクラブ操作し、

前記基板のスクラブ操作中に、クエン酸を含む溶液を前記スクラバ溶液に添加することを含むことを特徴とする、スクラバ中の基板表面から表面金属汚染物質を除去する方法。

【請求項6】 スクラバ中の親水性基板表面から表面金属汚染物質を除去する方法において、

基板を準備し、

研磨後の、エピタキシャル・シリコンの堆積後であつて、スクラブ操作前に、前記基板を湿潤状態に維持し、前記基板をスクラブ中に置き、

前記洗浄液が、クエン酸と、シュウ酸と、クエン酸とシュウ酸の混合物とから成る群から選択されることを特徴とする、ウェハ洗浄プロセスで、金属を含む粒子の堆積および再堆積を低減させる方法。

【請求項11】 基板を処理する方法において、

第1の処理動作で基板を処理し、

酸を含む溶液中に前記基板を維持し、

第2の処理動作で前記基板を処理することを含むことを特徴とする、基板を処理する方法。

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板を処理する方法に係り、特に、たとえば半導体ウェハの洗浄プロセス中に金属汚染物質を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの製造では、半導体ウェハの表面からウェハ汚染物質を除去しなければならない。ウェハ汚染物質は、除去されないと、デバイスの性能特性に悪影響を及ぼし、通常よりも早くデバイスの故障を発生させる虞れがある。

【0003】一般に、微粒子および被膜の2種類のウェハ汚染がある。微粒子とは、容易に画定できる境界を有するウェハ表面上に存在する物質、たとえばシリコン・ダスト、大気中のほこり、プラスチック粒子、ケイ酸粒子である。被膜とは、ウェハ表面上の異物、たとえば金属被膜、フォトレジスト残留物、溶剤残留物の層である。被膜は、遊動して、粒子、たとえば表面金属になることがあることに留意されたい。2種類のウェハ汚染があるので、それぞれを除去する別々の洗浄手順もある。被膜汚染物質は一般に、化学洗浄プロセスで除去され、微粒子は一般に、超音波スクラブ、または高圧噴射と機械的スクラブの組合せで除去される。

【0004】最も一般的に使用されている化学洗浄プロセスはRCA法である。RCA法は、熱成長酸化物しか有さない裸シリコンまたはシリコン・ウェハを浄化するために使用される。このプロセスは、6つのステップから成る。まず、ウェハの予備洗浄がある。ウェハ上に存在するフォトレジストを除去する硫酸オキシダント混合物( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ など)にウェハを浸漬する。以前にレジストを剥離してある場合でも、上述の硫酸オキシダント混合物にウェハを浸漬して、ウェハ表面をプロセスの次のステップに備えさせることが多い。硫酸オキシダント混合物からウェハを取り出すときは、脱イオン水に通過した18℃ないし23℃の水でウェハをすすぐ。そのような水は、RCA法の他のすべてのすすぎ(リンス)ステップでも使用される。

【0005】RCA法の第2のステップは、残留有機汚染物質およびある種の金属を除去することである。水、水酸化アンモニウム、過酸化水素の新鮮な混合物( $\text{H}_2\text{O--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}_2$ 、体積比は5:1:1)を生成

Page 3 前記ゼータ電位反発が、正・正反発であり、

洗浄液が前記ゼータ電位を確立し、

前記洗浄液が、約0ないし2.8の範囲のpHレベルを有し、

して約75℃ないし80℃に加熱する。次いで、この溶液にウェハを約10分ないし15分にわたって浸漬させて、その間温度を約80℃に維持する。次いで、脱イオン水中でウェハを約1分間だけすすぐ。

【0006】熱成長二酸化ケイ素膜によりウェハが完全には覆われていない場合、RCA法の第3のステップは、ステップ2で形成された含水酸化膜を剥離することを含む。フッ酸と水の混合物( $\text{HF--H}_2\text{O}$ 、体積比1:10)に、ウェハを浸漬させる。ウェハをフッ酸に浸漬した後、20分ないし30分間だけすすぐ。この短すすぎによって酸化物の再成長が最小限に抑えられる。

【0007】RCA法の第4のステップは、残りの原子汚染物質およびイオン汚染物質を吸着することである。水、塩酸、および過酸化水素の新鮮な混合物( $\text{H}_2\text{O--HCl--H}_2\text{O}_2$ 、体積比は6:1:1)を生成して約75℃ないし80℃に加熱する。この溶液にウェハを10分ないし15分間にわたって没させて、次いで脱イオン水ですすぐ。ステップ5はウェハを乾燥させること、ステップ6は貯蔵することである。乾燥の前のすべてのステップにおいて、各ステップ間でウェハが湿潤状態に維持されることに留意されたい。

【0008】RCA法は、広く使用されているが、いくつかの問題が残っている。RCA法の1つの問題は、アンモニアと塩酸の蒸気が混合されると、塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )の粒状物が形成されることである。したがって、コロイド $\text{NH}_4\text{Cl}$ 粒子によるウェハ汚染を避けるために、ステップ2の溶液とステップ4の溶液は(異なる排気フードの下で)別々に維持すべきである。RCA法に関する第2の問題は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を含まない $\text{NH}_4\text{OH}$ がシリコンをエッチするので、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の減損を防止するためにステップ2の洗浄液を綿密に監視しなければならないことである。一例を挙げると、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が減損するのは、溶液の温度が、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が急速に分解される80℃よりも高く上昇できる場合である。他の例を挙げると、溶液中に不純物が堆積できる場合、この不純物が $\text{H}_2\text{O}_2$ の分解を加速することである。RCA法に関する他の問題は、ほぼあらゆるステップで、最後に脱イオン水によるすすぎが行われることである。したがって、このプロセスは全体として、大量の水を消費する。また、RCA法に関する他の問題は、実際には、水酸化アンモニウムのために追加金属汚染物質がウェハ表面に堆積することである。

【0009】RCA法の改良は、溶液での浸漬洗浄ではなく遠心スプレー洗浄を使用することである。遠心スプレー洗浄プロセスを行うには、洗浄液と高純度の水の一連の微細噴霧を使用して、 $\text{N}_2$ でパージされたチャンバに密閉されたウェハを湿らせる。溶液での浸漬洗浄ではなく遠心スプレー洗浄を使用することには多数の利点がある。たとえば、消費される薬品および脱イオン水の量

がより少なく（約3分の2だけ少ない）、ウェハ表面が連続的に新鮮な試験容液にさらされる。遠心スプレー洗浄の他の利益は、ウェハをある溶液から他の溶液へ移送する必要がないので、システムを自動化でき、したがってプロセスの環境を慎重に制御できることである。

【0010】不溶性粒子汚染を除去する1つの方法は、超音波スクラブである。超音波スクラブ操作では、ウェハは、20000Hzないし50000Hzの範囲の音波エネルギーが加えられる適当な液体媒質に浸漬される。音波媒質の圧力下で液体媒質中にキャビテーションを発生させ、微細な気泡を急速に形成し破壊することによって、ウェハ表面に当たる衝撃波が生成される。衝撃波は、粒状物質を変位させ遊動させる。超音波スクラブに対する改良は、メガソニック・バスである。メガソニック・バスは、超音波スクラブと同じ原則を組み込んでいるが、より周波数の高い音波、すなわち約850kHzの音波を使用する。メガソニック・バスも、RCA化学脱脂プロセスで使ったのと同じ溶液で操作できる。メガソニック・バスでRCA溶液を使用すると、化学洗浄を行って汚染物質を吸着し、同時に微粒子を除去することができる。

【0011】すべての洗浄プロセスと同様に、超音波スクラブおよびメガソニック・バスにも関連する問題がある。1つの問題は、粒子が脱離して、液体媒質に落下した後に、衝撃波がウェハ表面上に粒子を搬送して再堆積させることを妨げる必要があることである。現在の所、この問題を解消するために、オーバフローまたは濾過によって粒子を除去している。超音波スクラブおよびメガソニック・バスに関連する他の問題は、洗浄サイクル中に与えられる超音波エネルギーの結果としての基板被膜の機械的故障である。基板被膜が機械的故障のために、ある領域で被膜が失われ、あるいは場合によっては、被膜全体が除去されることが多い。超音波スクラブおよびメガソニック・バスに関する他の問題は、液体媒質が水酸化アンモニウムを含む場合、除去される量よりも多くの金属が基板表面上に堆積することである。

【0012】不溶性微粒子汚染を除去する他の方法は、高圧スプレーとブラシ・スクラブを組み合わせることである。一面（シングル・サイデッド）スクラブと両面（ダブル・サイデッド）スクラブの2種類のシリコン・ウェハ用ブラシ・スクラブがあり、共に、ほぼ同様に働く。スクラブ操作の間、ウェハの表面を横切ってブラシが回転する。ブラシは実際はウェハに接触せず、その表面をハイドロプレーンする。ブラシは、スクラバの溶剤に運動を与え、運動する溶剤によって微粒子が除去される。ほぼ常にブラシ・スクラブと共に高圧ジェット・スプレーが使用される。高圧ジェット・スプレーは、ウェハの表面全体にわたって圧力約13.8MPaないし20.7MPaで脱イオン水を噴霧し、ブラシによって除去された微粒子と、ブラシによって生成された残留粒子

をウェハ表面から除去する。

【0013】上述のすべてのウェハ洗浄方法の共通の問題は、何れも、ウェハ表面から金属を除去できないことである。RCA法では、水酸化アンモニウムを使用するために、除去する量よりも多くの金属をウェハ表面に添加する傾向がある。超音波スクラブ、メガソニック・バス、およびブラシ・スクラブは、スクラバ溶剤が水酸化アンモニウムを含む場合、RCA法と同じ問題を有する。超音波スクラブ、メガソニック・バス、およびブラシ・スクラブに共通の他の問題は、金属が微粒子の形でない限り金属を除去できないことであり、微粒子の形である場合でも、それらの方法は、ウェハ表面上に金属が再堆積する問題を有する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】各汚染物質タイプごとの既存のウェハ洗浄方法に取って代わることができ、あるいは前述の方法と組み合わせて使用できる、ウェハ表面から金属汚染物質を除去する方法が必要である。

【0015】

【発明の概要】本発明は、他の基板洗浄方法およびシステムに取って代わることができ、あるいは前記方法およびシステムと共に使用できる、基板表面から金属を除去する方法を提供するものである。本発明は、汚染された基板を半導体ウェハ・スクラバ中に置き、次いで液体媒質で基板をスクラブ操作する方法を提供するものである。スクラバの液体媒質に酸性溶液を添加して、基板表面から金属汚染物質を除去する。本発明の他の特徴および利益は、以下に記載した詳細な説明、図面、および請求の範囲から明白であろう。

【0016】

【実施の形態】スクラバ中の金属を除去する方法を開示する。以下の説明では、本発明の完全な理解のために、特定のプロセス・ステップ、プロセス・パラメータ、材料、溶液など多数の特定の詳細について述べる。しかし、当業者には、本発明を実施するうえでこれらの特定の詳細を使用する必要がないことが明白であろう。他の例では、本発明を不必要にあいまいにしないように、周知のプロセス・ステップおよび材料については詳細には説明しない。

【0017】本発明は、多数の基板洗浄手順で使用するすることができる。ウェハまたは基板のスクラブに関して本発明を説明するが、本発明の方法および装置によって、同様の形状の任意の基板、すなわちほぼ平坦な任意の基板を処理できることが理解されよう。さらに、ウェハまたは基板の引用には、ドーパされた、あるいはドーパされていない、裸のない純粋な半導体基板、エピタキシャル層を有する半導体基板、任意の処理段での1つまたは複数のデバイス層を組み込んだ半導体基板、絶縁体上半導体（SiO）デバイスを有する基板など1つまたは複数の半導体層を組み込んだ他のタイプの基板、フラッ



ト・パネル・ディスプレイ、マルチチップ・モジュールなど他の装置を処理するための基板が含まれることを理解されたい。しかし、本発明をあいまいにしないように、以下の説明では、ウェハ洗浄を一般的に説明し、好ましい実施の形態の一例として、スクラブ・プロセスでの本発明の使用について説明する。

【0018】本発明は、既存のウェハ洗浄プロセスに取って代わり、あるいはそのようなプロセスと組み合わせで使用することができる。半導体洗浄プロセスでは、塩基性溶液（pHレベルが約7ないし14の溶液）を使用してウェハ表面から粒子および被膜を除去する。一般に、既存の洗浄プロセスでは、金属を含まない粒子および被膜を除去する塩基性溶液しか使用されない。本発明は、塩基性溶液に酸性溶液を添加し、平衡をとり、したがって金属を含まない粒子および被膜と、金属を含む粒子および被膜を同時に除去する溶液を生成する。一般に、本発明では、クエン酸溶液を単独で、あるいはその他のキレート試薬またはpH修正試薬と共に使用して、金属を含むウェハ汚染を除去することを含む。また、本発明は、洗浄システム自体によって除去あるいは生成された金属を含む粒子の再堆積を妨げるように働く。

【0019】本発明は、クエン酸溶液および同様の特性を有するその他の酸性溶液の使用を半導体ウェハ洗浄プロセスに組み込むものである。本発明でのクエン酸の使用を支持する一般的な概念は、クエン酸がキレート特性およびゼータ（ $\zeta$ ）電位特性を有し、そのため、半導体基板表面から金属を除去し、金属が除去された後基板表面に再堆積するのを妨げる上で有用な点にある。クエン酸のキレート特性によって、クエン酸と金属の化合物を形成し、したがって基板表面から金属を除去することができる。クエン酸のゼータ（ $\zeta$ ）電位特性によって、基板表面と、金属を含む粒子の間に正・正電位が生成され、そのため、基板表面と粒子が相互に反発し合う。したがって、粒子が基板表面上に再堆積されることはない。当業者には、クエン酸に類似の特性を有する他の酸性溶液、たとえばシュウ酸やクエン酸ジアンモニウムをクエン酸の代わりに使用することも、あるいはクエン酸と組み合わせて使用することもできることが明白であろう。

【0020】半導体処理時および半導体ウェハ洗浄時に、基板に汚染物質が付着する。一般に、粒子および被膜の2種類の汚染物質がある。本発明は、金属を含む粒子汚染物質および被膜汚染物質（金属汚染物質）の除去で特に有用であるが、当業者には、本発明によってシリコン、プラスチック、ケイ酸塩粒子などその他の汚染物質（一般的な汚染物質）も除去できることが明白であろう。

【0021】RCA法、超音波スクラブ、メガソニック・バス、ブラシ・スクラブと高圧スプレーの組合せなど、基板表面から汚染物質を除去する多数のプロセスが

ある。これらのプロセスはそれぞれ、異なる実施法またはシステムで実行することができ、たとえばブラシ・スクラブは、一面ブラシ・スクラブ・システムを使用して行うことも、あるいは両面ブラシ・スクラブ・システムを使用して行うこともできる。特定の洗浄プロセスにどの実施法を使用しても、すべてのプロセスは依然として、金属汚染物質を基板に添加する問題を有する。

【0022】洗浄液およびすすぎ液に基板を浸漬させると、洗浄システムで使ったプラスチックのためにアルミニウム（Al）および亜鉛（Zn）で基板が汚染される。また、洗浄システムが水酸化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{OH}$ ）を含む溶液を使用する場合、 $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液によって、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）など追加金属汚染物質が基板の上に堆積する恐れがある。特定の洗浄プロセスでは、他の洗浄プロセスよりも多くの金属汚染が発生する。たとえば、スクラバを使用する洗浄プロセスでは、スクラバのないプロセスを1桁分超える程度に基板のアルカリ性金属汚染が発生する。アルカリ性金属汚染は、いくつかの原因、たとえばスクラブ・システムで使われるプラスチックや、スクラブ・ブラシ自体のために発生する。したがって、本発明は、半導体ウェハの処理時に堆積した金属汚染物質を除去し、洗浄プロセス自体によって発生する金属汚染を解消するうえで有用である。

【0023】一例として、本発明をスクラブ・プロセス、具体的には両面スクラブ・プロセスに関して説明する。（本発明はこの例に限定されるものではない。）図1は、一般的な両面スクラブ・システム（Double Sided Scrub System）構成の平面図を表す。スクラバはいくつかのステーションを含む。これらのステーションはそれぞれ、基板洗浄プロセスでの1つまたは複数のステップを表す。汚染された基板は、システムの一端に装填され、汚染を除去され、あるいは低減された基板は、システム他端から排出される。この種のシステムの一例は、カリフォルニア州MilpitasのOnTrak Systems社から市販されているDSS-200両面スクラバである。

【0024】図2および図3はそれぞれ、DSSシステム構成（洗浄システム）の断面図およびブロック図を表す。図4は、本発明を組み込んだDSS洗浄システムの各ステーションで実行される一般的な処理ステップのフローチャートを表す。通常、汚染された基板100は、化学機械的研磨（CMP, chemical mechanical polishing）の後、あるいはウェット・ベンチ（wet bench）から、洗浄システムに送られる。洗浄プロセスの始めに、汚染された基板100がウェハ・カセット180に装填され、次いで、カセット180は、ウェット・センド・インデクサ・ステーション（wet send indexer station）110に入れられる。

【0025】ウェット・センド・インデクサ・ステーション110では、基板100の表面状態が、疎水性から親水性に変化させられる。このプロセス・ステップにおいて通常経験する表面金属汚染の増加なしに基板の表面状態を変化させるよう、このステップで本発明を使用する。これを行うには、pHレベルが約6.5ないし14に調整されたクエン酸・過酸化水素溶液に基板100を浸漬させる。当業者には、クエン酸に類似の特性を有する他の酸、たとえばクエン酸ジアンモニウムでクエン酸を置換できることが明白であろう。クエン酸・過酸化水素溶液のpHレベルは、塩基性化合物を添加することによって調整される。現在好ましい実施の形態では、水酸化アンモニウムが塩基性化合物として使用される。しかし、当業者には、コリン、水酸化テトラメチル、それらの組合せなどの塩基性化合物も使用できることが明白であろう。好ましい実施の形態では、水と過酸化水素と水酸化アンモニウム（ $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ 、体積比は20:1:0.09）と約0.57重量%のクエン酸の溶液で、シリコン基板の表面状態は約15秒ないし30秒後に疎水性から親水性に変化する。他の好ましい実施の形態では、水と過酸化水素と水酸化アンモニウム（ $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ 、体積比は10:1:0.08）と約1.0重量%のクエン酸の溶液で、シリコン基板の表面状態は約15秒ないし30秒後に疎水性から親水性に変化する。上述の好ましい実施の形態では、過酸化水素および水酸化アンモニウムが約28%ないし30%の濃縮試薬であることに留意されたい。基板100の表面状態が親水性に変化した後、基板100は自動的にカセット180から取り出され、一度に1つつつ外側ブラシ・ステーション120に入れられる。

【0026】外側ブラシ・ステーション120で、基板101は第1のスクラブによって処理される。ウォーター・ジェット121および122は、第1のスクラブの間、基板を濡潤状態に維持する。薬品送達システム123によって水酸化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{OH}$ ）溶液が基板101に塗布される。薬品送達システム121は、いろいろな方法で基板101に溶液を塗布することができる。1つの従来技術の方法は、基板表面に薬品を噴霧するものである。新しい方法は、薬品を直接ブラシ上にたらし、ブラシによって基板表面に薬品を塗布するものである。本出願と同じ日付に出願され、本発明の出願人に譲渡された、「Drip Chemical Delivery And Apparatus」と題する関連出願を参照されたい。

【0027】水酸化アンモニウム溶液の濃度は、洗浄中の基板のタイプによって変化する。濃度とそれに対応する基板の例を挙げると、親水性の純シリコン表面またはエピタキシャル・シリコン表面の洗浄には0.66重量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ を使用し、研磨済みILD酸化被膜の洗浄には2.0重量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液を使用する。 $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液は通常、重量単位で組成され、pHレベルで監視される。一般に、上記で与えた例では、0.66重量%の溶液はpHレベル約11.2を有し、2.0重量%の溶液はpHレベル約11.8を有する。当技術分野では、安定な環境において、このようなpHレベルは±0.1単位の範囲で制御できることが認識されている。水酸化アンモニウム溶液が他の中性界面活性剤またはアルカリ性界面活性剤（イオンまたは非イオン）を含むことができることに留意されたい。また、pHがより高く、pH範囲が約12ないし13である場合、水酸化テトラメチル（TMAH）、水酸化ナトリウム（ $\text{NaOH}$ ）、水酸化カリウム（ $\text{KOH}$ ）を水酸化アンモニウム溶液に添加することができる。

【0028】前述のように、水酸化アンモニウム溶液およびブラシ・システム自体は、一般的な汚染物質を除去するが、基板表面に金属汚染物質を添加する。したがって、他のスクラブを使用して追加金属汚染物質を除去することができる。次いで、スクラブされた基板102は自動的に外側ブラシ・ステーション120から取り出され、内側ブラシ・ステーション130に入れられる。1つのブラシ・ステーションから次のブラシ・ステーションへの移送中に、基板102はウォーター・ジェット122によって濡潤状態に維持される。内側ブラシ・ステーション130で、基板102は第2のスクラブによって処理される。薬品送達システム131によってクエン酸溶液が基板102に塗布される。第1のスクラブ・ステップと同様に、薬品送達システム131は、クエン酸溶液を基板表面上に噴霧する従来技術の方法を使用してクエン酸溶液を塗布することも、あるいは、クエン酸溶液を直接ブラシ上にたらし、ブラシによって基板表面にクエン酸を塗布する上記で引用した新しい方法を使用してクエン酸溶液を塗布することもできる。

【0029】水酸化アンモニウム溶液の場合と同様に、酸性溶液の濃度およびpHレベルが、洗浄中の基板のタイプによって変化するだけでなく、使用する酸のタイプも、洗浄中の基板のタイプによって変化する。このような関係のいくつかの例（好ましい実施の形態）について以下で説明する。しかし、これらが例に過ぎず、本発明の範囲を制限するものではないことに留意されたい。当業者には、本発明の他の変形例でも類似の目標が達成されることが明らかになろう。

【0030】1つの好ましい実施の形態は、クエン酸アンモニウムのアルカリ性溶液を使用して特定のタイプの基板を洗浄することである。このような基板には、純シリコン基板、シリコン・エピタキシャル基板、熱成長CVD酸化物（ドーブおよび非ドーブ）、熱成長PVD酸化物（ドーブおよび非ドーブ）が含まれるが、これらに限らない。熱成長酸化物は、堆積後に洗浄することも、あるいは化学機械的研磨後に洗浄することもできる。第2の好ましい実施の形態は、約0.05重量%ないし1

0.0重量%のクエン酸溶液を使用して、基板表面を洗浄するものである。

【0031】他の好ましい実施の形態は、スラリー、およびこのようなスラリーと、標準発煙シリカ・スラリーまたはコロイド・シリカ・スラリーの混合物を含む、酸化アルミニウムまたは酸化セリウムによって残された金属汚染など、化学機械的研磨（CMP）後の金属汚染のレベルを低減させるために使用される。この好ましい実施の形態では、クエン酸またはシュウ酸の溶液と、pHレベルが約1.6ないし2.8である2つの試薬の混合溶液を使用する。例えば約0.1重量%ないし0.3重量%のクエン酸溶液を使用して、軽く汚染された純シリコン基板を洗浄する。他の例では、約0.5重量%ないし2.0重量%のクエン酸溶液を使用して、CMP研磨後の基板を洗浄する。具体的には、この場合、CMPプロセス中にA1203スラリーを使用した。他の好ましい実施の形態は、この同じ酸性溶液を希釈界面活性剤（具体的には酸性洗剤）と混合して、微粒子、金属、および表面有機被膜を除去できる洗浄液を生成するものである。

【0032】第2のスクラブの後、基板103は自動的に内側ブラシ・ステーション130から取り出され、すすぎ・回転（spin）・乾燥ステーション140に入れられる。内側ブラシ・ステーション130からすすぎ・回転・乾燥ステーションへの移送中に、基板103はウォーター・ジェット132によって湿潤状態に維持される。すすぎ・回転・乾燥ステーション140は、基板をすすぎ、回転させ、乾燥する。基板104は、すすぎ・回転・乾燥ステーション140で処理中の基板を表す。この点で、ウェハは洗浄済みである。しかし、メガソニック・バス、一面スクラブなど他の洗浄システムを使用することによって基板をさらに洗浄することに留意されたい。さらに洗浄を行いたい場合、クエン酸を含む溶液中に基板を移送し、あるいは前記溶液中に基板を貯蔵すれば、金属除去プロセスが促進される。

【0033】すすぎステップ、回転ステップ、乾燥ステップが完了した後、基板105はすすぎ・回転・乾燥ステーション140から排出ステーション150へ移送され、カセット181に入れられる。この移送は通常、基板を、その縁部をつかんですすぎ・回転・乾燥ステーション140から引き上げて、カセット181に入れる、ロボティック・アームによって行われる。カセットは次いで、貯蔵システム、あるいは他の洗浄システムまたは処理システムへ移送される。

【0034】当業者には、上述のDSSシステムにおけるいくつかのステップを他の順序で行うことも、提示した溶液とは異なる溶液で行うこともできることが明らかであろう。たとえば、それぞれ、ブラシ・ステーション120および130で使用した、水酸化アンモニウム溶液とクエン酸溶液は、逆にすることができる。他の例を挙げると、水酸化アンモニウム溶液の代わりに、水など

異なる溶液を使用することができる。溶液およびプロセス・ステップの他の例に関しては、以下の例1ないし4を参照されたい。

【0035】上記の説明は、両面スクラブ・システムで本発明の使用を例示したものであるが、本発明が他の洗浄システムおよび洗浄プロセスでも使用できることに留意されたい。たとえば、一面スクラブ・システムでは、水酸化アンモニウム・スクラブ・ステップまたは水スクラブ・ステップと最終すすぎサイクルの間にクエン酸スクラブ・ステップを追加することができる。他の例を挙げると、超音波スクラブ・システムおよびメガソニック・バス・システムでは、水酸化アンモニウム溶液スクラブまたは水スクラブの代わりにクエン酸溶液を使用することも、あるいは前記スクラブと共にクエン酸溶液を使用することもできる。他の例を挙げると、RCA法では、クエン酸溶液で水酸化アンモニウム溶液を置換することも、あるいはクエン酸溶液を使用する別のステップをRCA法と共に使用することもできる。また、製造プロセス中の基板の貯蔵または輸送、あるいはその両方のために、クエン酸を使用することも、あるいは類似の酸性溶液を使用することもできることが理解されよう。たとえば、化学機械的処理などのプロセスの後に、基板を、クエン酸溶液または類似の酸性溶液に貯蔵し、必要に応じて、再びクエン酸溶液に浸させたまま、本明細書で説明した洗浄プロセスなどの洗浄プロセスへ輸送し、次いで、次のプロセスの前にクエン酸溶液に貯蔵し、あるいはクエン酸溶液に浸させたまま輸送することができる。クエン酸溶液または類似の酸性溶液での貯蔵および輸送は、貯蔵または輸送時の汚染を防止するのを助け、このことは、洗浄プロセス後の清潔さを維持するうえで特に有益である。

【0036】基板の状態（たとえば、基板表面がどの程度汚染しているかと、汚染の種類）と所望の特定の結果（たとえば、粒子を除去したいか、金属を除去したいか、その両方を除去したいか）に応じて、様々な洗浄液、プロセス、およびシステムを様々な組合せで使用して所望の基板を作製することができる。本発明を使用できるいろいろなタイプのシステムおよびプロセスのうちのいくつかを例示するために、以下の例（例1ないし4）を与える。例1ないし4は、包括的なものではなく、単に本発明の例として使用され、本発明の範囲を制限するものではない。任意の例中の1つまたは複数のステップを、他の例中のステップの代わりに使用することも、あるいはそのようなステップと共に使用することもできる。薬品の異なる濃度または組合せを使用することを含め、例には他の修正を加えることができる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

##### 一例1—

- 7 標準両面スクラブ・システムで、ウェット・センド・イ

ンデクサを使用して、基板の表面状態を疎水性から親水性に変化させる。次いで、外側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、水酸化アンモニウム溶液（ $\text{NH}_4\text{OH}$ ）でスクラブして一般的な粒子汚染を除去する。次いで、内側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、クエン酸溶液でスクラブして金属汚染を除去する。次いで、基板をすすぎ、回転させ、乾燥し、貯蔵することができる。

#### 【0038】-例2-

標準両面スクラブ・システムで、ウェット・センド・インデクサを使用して、基板の表面状態を疎水性から親水性に変化させる。通常このプロセスに関連する金属汚染の量を低減させるために、このプロセスの始めにクエン酸溶液を添加する。次いで、外側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  でスクラブして一般的な粒子汚染を除去する。次いで、内側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、クエン酸溶液で2回目のスクラブを施して追加金属汚染を除去する。次いで、基板をすすぎ、回転させ、乾燥し、貯蔵することができる。

#### 【0039】-例3-

エピタキシャル・シリコン基板の場合、約0.1重量%ないし0.3重量%のクエン酸溶液を使用する。ウェット・センド・インデクサがメガソニック・バスと交換された両面スクラブ・システムで、基板の表面状態を疎水性から親水性に変化させ、メガソニック・バスで汚染を除去する。除去したい汚染のタイプに応じて、希釈 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ （RCA溶液SC-1）など様々な溶液を使用して被膜汚染を除去することも、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ を使用して一般的な粒子汚染を除去することも、クエン酸を含む $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ を使用して被膜汚染および金属汚染を除去することも、クエン酸のみを使用して金属汚染を除去することもできる。次いで、メガソニック・バスから外側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  でスクラブして一般的な微粒子汚染を除去することも、クエン酸（pHレベルは約8ないし11）を含む $\text{NH}_4\text{OH}$  でスクラブして一般的な絵融汚染および金属汚染を除去することも、クエン酸のみでスクラブして金属汚染または水のみを除去することもできる。次いで、内側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、クエン酸溶液でスクラブして金属汚染を除去する。次いで、基板をすすぎ、回転させ、乾燥し、貯蔵することができる。

#### 【0040】-例4-

CMP後の基板の場合、約0.5重量%ないし2.0重

量%のクエン酸溶液を使用する。ウェット・センド・インデクサがメガソニック・バスと交換された両面スクラブ・システムで、基板の表面状態を疎水性から親水性に変化させ、メガソニック・バスで汚染を除去する。除去したい汚染のタイプに応じて、希釈 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ （RCA溶液SC-1）など様々な溶液を使用して被膜汚染を除去することも、希釈 $\text{NH}_4\text{OH}$  を使用して一般的な粒子汚染を除去することも、クエン酸を含む $\text{NH}_4\text{OH}$  を使用して被膜汚染および金属汚染を除去することも、クエン酸のみを使用して金属汚染を除去することもできる。次いで、メガソニック・バスから外側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  でスクラブして一般的な微粒子汚染を除去することも、あるいはクエン酸でスクラブして金属汚染を除去することもできる。次いで、内側ブラシ・ステーションへ基板を移送し、クエン酸溶液でスクラブ操作して金属汚染または水のみを除去できる。次いで、基板をすすぎ、回転させ、乾燥し、貯蔵することができる。

【0041】スクラバ中の金属を除去する方法について説明した。特定の機器、プロセス・ステップ、プロセス・パラメータ、材料、溶液などについて説明したが、当業者には、本開示を読んだ際に、開示例に対する様々な修正が明白であろう。したがって、そのような実施例が広範な本発明を例示するものに過ぎず、かつ制限するものではなく、本発明が、図示し説明した特定の実施例に限らないことを理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 一般的な両面スクラブ（DSS）システム構成の平面図である。

【図2】 図1の両面スクラブ（DSS）システムの断面図である。

【図3】 図2の両面スクラブ（DSS）システムのブロック図である。

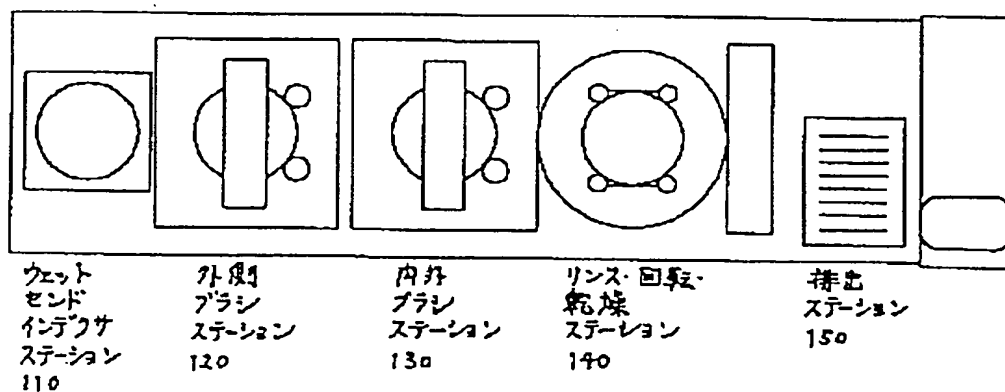
【図4】 図1、図2、図3中の両面スクラブ（DSS）システムの各ステーションで実行される一般的な処理ステップのフロー・チャートである。

#### 【符号の説明】

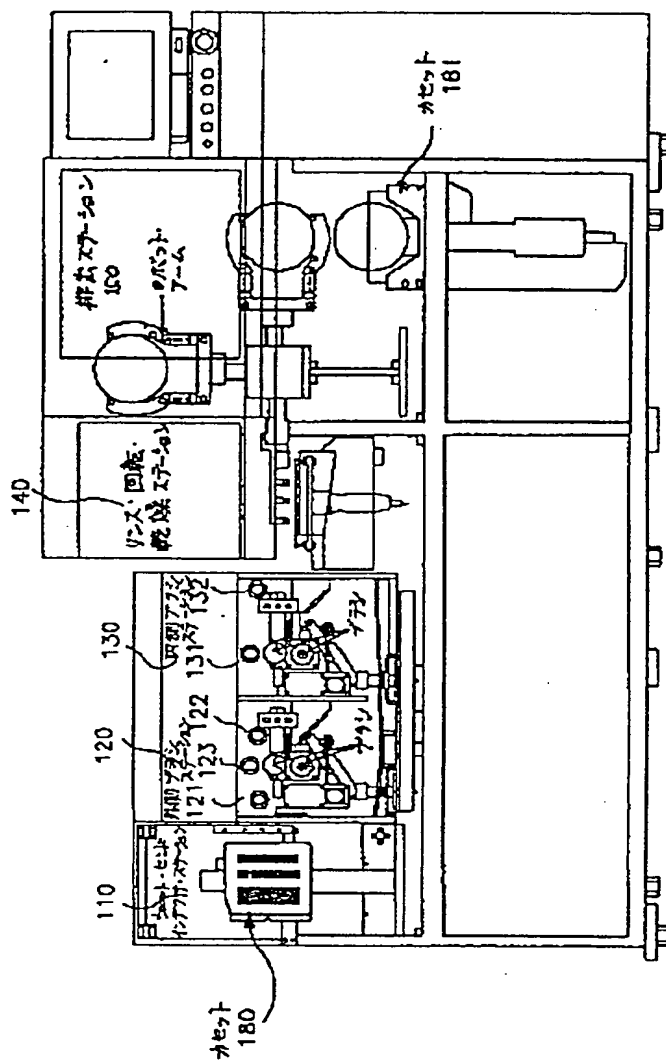
110 ウェット・センド・インデクサ・ステーション、120 外側ブラシ・ステーション、130 内側ブラシ・ステーション、140すすぎ・回転・乾燥ステーション、150 排出ステーション、180 カセット。

【図1】

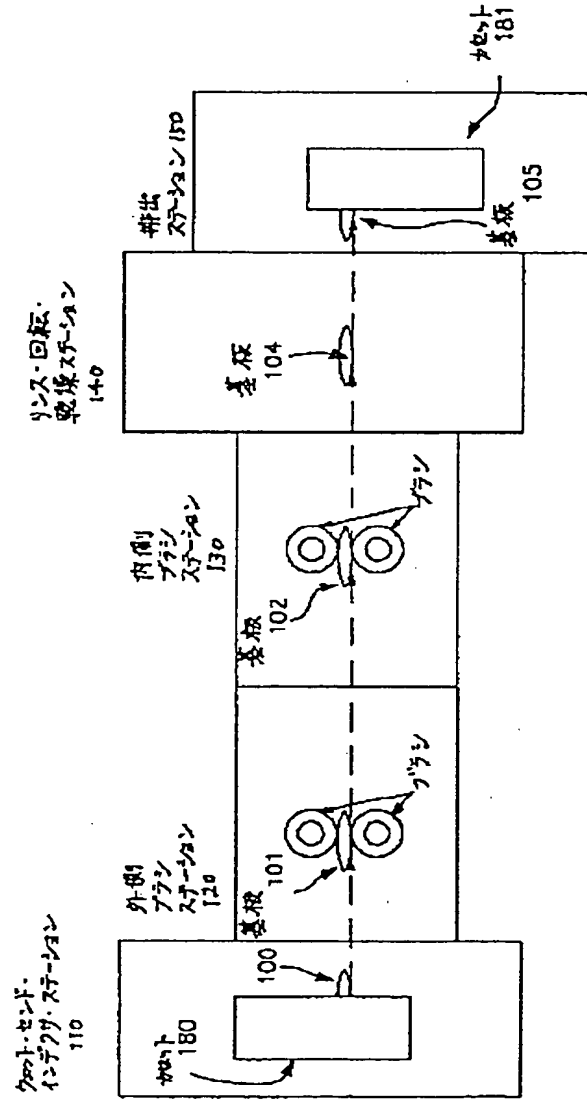
DSS システム構成



【図2】



【図3】



【図4】

DES システム・プロセス・フロー・チャート

